

554,209

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/094360 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/303**,
69/44

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004205

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2004 (21.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 18 697.2 24. April 2003 (24.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STÜER, Wolfram**
[DE/DE]; Nietzsche Str. 16, 68165 Mannheim (DE).
SCHEIDEL, Jens [DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493
Hirschberg (DE). **BASSLER, Peter** [DE/DE]; Maria-Man-
del-Str. 18, 68519 Viernheim (DE). **RÖPER, Michael**
[DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim (DE).

(74) Anwalt: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE HYDRATION OF A MONOOLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUND CARRYING AT
LEAST TWO FUNCTIONAL GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG EINER MONOOLEFINISCH UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN,
DIE MINDESTENS ZWEI FUNKTIONELLE GRUPPEN TRÄGT

(57) Abstract: Disclosed is a method for hydrating a monoolefinically unsaturated compound carrying at least two functional groups
that are independently selected among a nitrile group, carboxylic acid group, carboxylic acid ester group, and carboxylic acid amide
group, to a saturated compound carrying the same at least two functional groups in the presence of a rhodium-containing compound
which acts as a catalyst and is homogeneous regarding the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindes tens zwei funk-
tionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-
säureestergruppe, Carbon säureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen
Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung 10 homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Kata-
lysatoren.

WO 2004/094360 A1

Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator.

- 15 Zahlreiche gesättigte Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

- 20 So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

- 25 Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

- 30 So kann Hexendisäurediester durch Addition von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechenden Katalysatorsysteme hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

- 35 Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen

derung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen.

5

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

10

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

15

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

20

Erfindungsgemäß wird eine monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, hydriert.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, solche in Betracht, die erhältlich sind durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

30

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkanole, insbesondere C_1 - C_4 -Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden. Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

5 Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung:

15

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von Adipodinitril durch Hydrierung.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

30

Die genannte Addition zweier terminaler Olefine kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addition, insbesondere Dimerisierung, in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren durchführen ohne eine Abtrennung oder Abreicherung der bei der Addition, insbesondere Dimerisierung, der genannten Olefine als Katalysator eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann der bei der Additionsreaktion, insbesondere Dimerisierungsreaktion erhaltene Reaktionsaustrag ohne Aufarbeitungsschritt der Hydrierung gemäß vorliegendem Verfahren überführt werden.

Dies kann beispielsweise durch Überführung des bei der Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags aus der Additionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung. So kann beispielsweise die Additionsreaktion in einem Reaktor,

wie einem Rührkessel, einer Kesselkaskade, wie einer Rührkesselkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

- 5 Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Additionsreaktion und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung.

- 10 Vorzugsweise kann man die erfindungsgemäße Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführen, worin

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;

15 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden

20 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für eines aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)phenyl})_4^-$, $Al(OR^F)_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht; und

25 und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_8)-CO_2Me$.

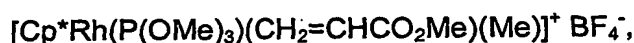
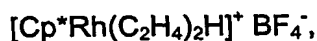
30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und L^3 zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

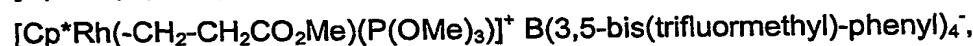
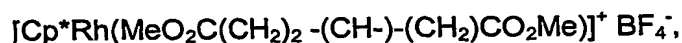
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und R zusammen insbesondere $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 , L^3 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 , L^3 und R zusammen insbesondere $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.

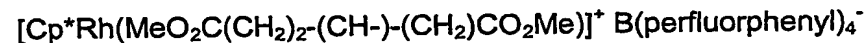
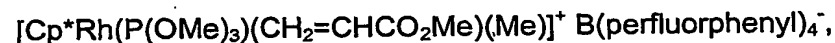
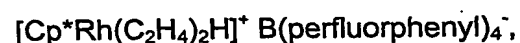
- 10 In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



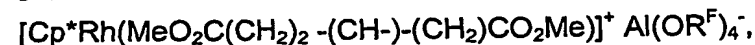
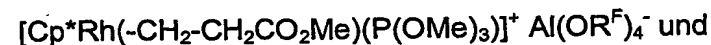
- 15 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ BF_4^-,$



- 20 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-,$



- 25 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ Al(OR^F)_4^-,$



- 30 wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS

- 35 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Hydrierung gemäß vorliegendem Verfahren kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,1 bis 200 bar durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen besonders zum Tragen, wenn man mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.

Beispiele

Verwendete Abkürzungen:

Cp* Pentamethylcyclopentadienyl = $C_5(CH_3)_5$ -Anion

BAr^F_4 Tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat = $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]$ -Anion

Die Versuche wurden unter einer Atmosphäre aus getrocknetem und nachgereinigtem Argon mittels Standard-Schlenk Technik durchgeführt. Methylenchlorid wurde über P_2O_5 getrocknet, Methylacrylat (Firma Aldrich, stabilisiert mit Methoxyphenol) wurde über Molsieb 4A gelagert und ohne weitere Behandlung eingesetzt. Der Komplex $Cp^*Rh(C_2H_4)_2$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) wurde ausgehend von $[Cp^*RhCl_2]_2$ nach der Vorschrift von K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis J. Chem. Soc. (A) 1970, 2875-2883 hergestellt. Das Ausgangsmaterial $[Cp^*RhCl_2]_2$ wurde nach der Vorschrift von B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill J. Chem. Soc. (A) 1969, 1299-1303 synthetisiert.

Die zur Aktivierung des Katalysators benötigte Säure HBAr^{F}_4 wurde nach M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe *Organometallics* 1992, 11, 3920-3922 hergestellt. Dabei bezeichnet HBAr^{F}_4 das bis-Etherat der Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-Borsäure.

Die Analyse der Reaktionsausträge erfolgte mittels GC (Gerät: Hewlett Packard 5820;

- 5 Säule: HP-5; Länge: 30 m; Durchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 1.0 μm), wobei die Strukturaufklärung der Produkte zuvor mittels GC/MS-Kopplung erfolgte. Alle Angaben in Flächenprozent.

Beispiel 1

10

Analog zu Beispiel 14 in EP 475 386 wurden 20 mg (0.068 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 40 ml Methylacrylat und anschließend bei 0 °C mit einer Lösung der stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^{F}_4 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wurde auf 55 °C erwärmt und nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 1).

15

- Die Reaktion kam ohne Wasserstoff-Zugabe schon nach 2 h zum Erliegen. Nach 22 h wurde die Schutzgasatmosphäre gegen Wasserstoff (1 bar) ausgetauscht, wobei
- 20 die Leitung zur Wasserstoff-Versorgung geöffnet war und Wasserstoff nach Bedarf nachströmen konnte. Daraufhin wurde das Fortschreiten der Dimerisierung beobachtet (24 h). Dimethyladipat wurde bis zu diesem Zeitpunkt nicht nachgewiesen. Nach 90 h waren die linearen dimeren Ester fast vollständig zu Dimethyladipat hydriert worden. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte eine erneute Zugabe von 40 ml Methylacrylat. Die umgehend nach Zugabe entnommene Probe (wiederum Zeit = 90 h) lässt eine Verdünnung des Reaktionsaustrages durch Methylacrylat erkennen. Nach weiteren 2 h konnten wiederum die ungesättigten Dimerisierungsprodukte der Formel $\text{MeOOC}-(n-\text{C}_4\text{H}_8)-\text{COOMe}$ beobachtet werden. Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylenchlorid sowie geringen Mengen von Methylpropionat, verzweigten Dimeren und Trimeren.
- 25
- 30 Das Beispiel belegt, dass der Katalysator auch nach der Hydrierung noch aktiv in der Dimerisierung von Methylacrylat ist.

Tabelle 1:

Zeit [h]	Methylacrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Lin. Ungesättigte Diester $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Dimethyladipat $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]
2	63,7	26,8	0,0
4	63,3	27,5	0,0
22	63,4	27,5	0,0
24	8,6	82,9	0,0
90	0,0	2,8	87,5
90	55,9	1,3	39,1
93	29,2	23,8	40,8

- 5 Ein Vergleichsexperiment, bei dem von Beginn an bei geöffneter Wasserstoff-Leitung gearbeitet wurde, belegt, dass eine Versuchsphase ohne Wasserstoff-Zufuhr nicht erforderlich ist.

Beispiel 2

- 10 Analog zu Beispiel 1 wurden 60 mg (0.204 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 120 ml Methylacrylat und anschließend bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^{F}_4 versetzt. Der Mischung wurden 500 ppm Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor zugegeben.
- 15 Die Mischung wurde auf 80 °C erwärmt und unter 1 bar Wasserstoff mit einem Begasungsrührer gerührt. Nach 53 h wurde der Druck von 1 bar auf 5 bar H_2 erhöht. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 2). Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylpropionat sowie geringen Mengen verzweigter Dimere und Trimere.
- 20 Das Beispiel zeigt, dass die Reaktion auch bei 80 °C, ohne Lösungsmittel und in Gegenwart eines weiteren Polymerisationsinhibitors (hier Phenothiazin) durchgeführt werden kann.

Tabelle 2:

Zeit [h]	H ₂ -Druck [bar]	Lin. Ungesättigte Diester MeO ₂ C-(nC ₄ H ₈)-CO ₂ Me [Fl.- %]	Dimethyladipat MeO ₂ C-(nC ₄ H ₈)-CO ₂ Me [Fl.-%]
21	1	75,1	18,5
28,5	1	70,6	23,0
45	1	66,0	28,1
53	5	64,1	29,8
69,5	5	61,8	32,0
142,5	5	54,0	40,2

Beispiel 3

5

Analog zu Beispiel 1 wurden 60 mg (0.204 mmol) Cp^{*}Rh(C₂H₄)₂ in einem geeigneten Reaktionsgefäß zunächst mit 120 ml Methylacrylat und anschließend bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge (bezogen auf Rh) der Säure HBAr^F₄ versetzt. Die Mischung wurde auf 80 °C erwärmt und unter 1 bar Wasserstoff mit einem Bega-

10

sungsrührer gerührt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen (siehe Tabelle 3).

Der an 100 % fehlende Anteil besteht aus Methylpropionat sowie geringen Mengen verzweigter Dimere und Trimere.

15

Das Beispiel zeigt, dass die Reaktion auch bei 80 °C ohne Polymerisationsinhibitor durchgeführt werden kann.

Tabelle 3:

Zeit [h]	Methylacrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Lin. Ungesättigte Diester $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]	Dimethyladipat $\text{MeO}_2\text{C}-(\text{nC}_4\text{H}_8)-\text{CO}_2\text{Me}$ [Fl.-%]
21	0,4	69,3	23,5
45	0,0	44,6	48,4
117,5	0,0	6,7	86,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man als terminale Olefine zwei Olefine einsetzt, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, steht.
15
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei man die Addition in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.
20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, wobei man die Addition in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.
25
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, wobei man bei der Addition die gleiche, Rhodium enthaltende Verbindung als Katalysator einsetzt.
30
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbon-
35

säureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Hexendisäurediester einsetzt unter Erhalt von Adipinsäurediester bei der Hydrierung.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Butendinitril einsetzt unter Erhalt von Adipodinitril bei der Hydrierung.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanopentensäureester einsetzt unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester bei der Hydrierung.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführt, worin
- 20 L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;
 L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;
 R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden
- 25 X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht;
- und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, worin L^1 Pentamethylcyclopentadienyl ist.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, worin X^- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$, $Al(OR^F)_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.
- 35

13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, wobei L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_8)-CO_2Me$.

5 14. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 13, wobei L^2 und L^3 zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitril und 5-Cyanopentensäureester.

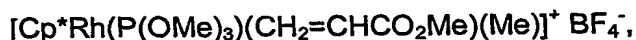
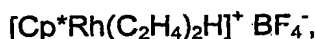
15. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 14, wobei L^2 und R zusammen $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.

10

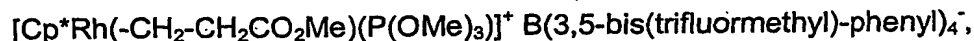
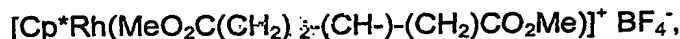
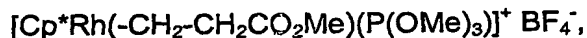
16. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 15, wobei L^2 , L^3 und R zusammen $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.

15

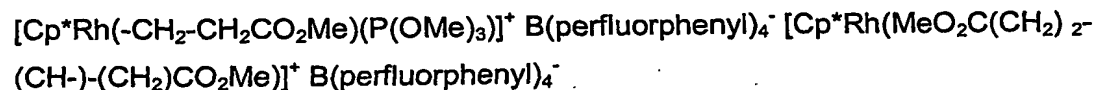
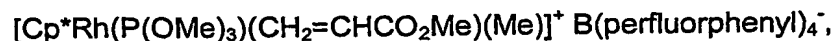
17. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man die Hydrierung durchführt in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



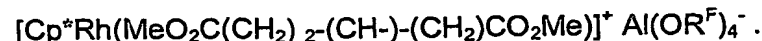
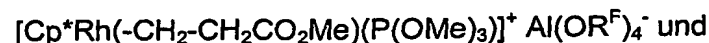
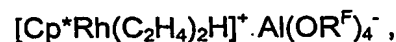
20



25



30



wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste steht.

- 5 18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, wobei man die Hydrierung bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,1 bar bis 200 bar durchführt.
- 10 19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, wobei man die Hydrierung bei einer durchschnittlichen mittleren Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden beträgt.
- 15 20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, wobei man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C durchführt.
- 20 21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, wobei man mindestens 5 % der eingesetzten monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung, die die gleichen mindestens zwei funktionellen Gruppen trägt, hydriert.
- 25 22. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man die in der Addition erhaltene Mischung ohne Abtrennung der als Katalysator eingesetzten, Rhodium enthaltenden Verbindung einer Hydrierung gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 zuführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C67/303 C07C69/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 013 066 A (THOMAS ALDERSON) 12 December 1961 (1961-12-12) example XX -----	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3013066	A	12-12-1961	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004205

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C67/303 C07C69/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 013 066 A (THOMAS ALDERSON) 12. Dezember 1961 (1961-12-12) Beispiel XX -----	1-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3013066	A	12-12-1961	KEINE